

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-166343

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

B28B 11/00  
B32B 18/00  
C04B 37/00  
// G01N 27/12

(21)Application number : 09-262731

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1997

(72)Inventor : KUROKI YOSHIAKI  
SHIOTANI KOJI  
YANAGI KUNIO  
YASUDA TOSHIKATSU

(30)Priority

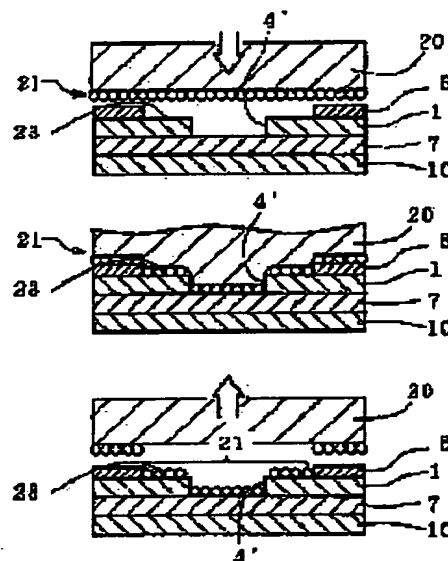
Priority number : 08287632 Priority date : 09.10.1996 Priority country : JP

## (54) MANUFACTURE OF CERAMIC STRUCTURE

## (57)Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a ceramic structure by which it is possible to efficiently form a part with which a material to be joined is not joined, with high precision when joining the material to be joined to a green molded body.

**SOLUTION:** This method for manufacturing a ceramic structure comprises forming a self-adhesive layer on the surface of a green molded body 1 by applying a self-adhesion inductive liquid of such a nature that a binder to be added to the green molded body 1 is dissolved or caused to swell and bring a material to be joined 21 into contact with the surface of the self-adhesive layer under such a state. Thus a joint form is made by jointing the green molded body 1 with the material 21 through the self-adhesive layer. In addition, prior to the application of the self-adhesion inductive liquid, a joint blocking layer 6 made up of a material insoluble or hardly soluble in the self-adhesion inductive liquid is previously formed on some part of the entire surface of the green molded body 1, where the joining with the material 21 needs to be avoided. Consequently, the binder is prevented from coming into contact with the self-adhesion inductive liquid, so that the self-adhesion layer is not formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-166343

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 2 8 B 11/00

B 2 8 B 11/00

Z

B 3 2 B 18/00

B 3 2 B 18/00

A

C 0 4 B 37/00

C 0 4 B 37/00

A

// G 0 1 N 27/12

G 0 1 N 27/12

M

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-262731

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月9日

(31) 優先権主張番号 特願平8-287632

(32) 優先日 平8(1996)10月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 黒木 義昭

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 塩谷 宏治

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 柳 邦夫

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 菅原 正倫

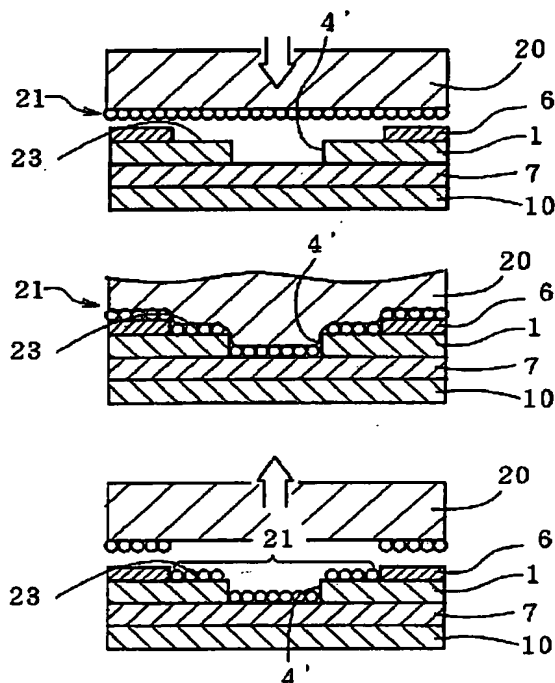
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック構造体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 被接合体をグリーン成形体に接合する際に、被接合体が接合されない部分を効率よくかつ高精度で形成することができるセラミック構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 上記方法においては、グリーン成形体1の表面に、該グリーン成形体1に含有されるバインダを溶解又は膨潤させる性質を有した粘着誘起液体を塗布することにより粘着層を形成し、その状態で該表面に被接合物21を接触させることにより、グリーン成形体1と被接合物21とを粘着層を介して接合することにより接合体を形成する。ここで、粘着誘起液体の塗布に先立って、グリーン成形体1の表面のうち被接合物21との間に接合を生じさせたくない部分には、粘着誘起液体に対して不溶性又は難溶性の材料で構成された接合阻止層6を予め形成しておき、それによってバインダと粘着誘起液体との接触を阻止して粘着層が形成されないようにする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック粉末とバインダとを含む混練物を所定形状に成形して得られる基板成形体の表面に、前記バインダを溶解又は膨潤させる性質を有した粘着誘起液体を塗布することにより粘着層を形成する粘着層形成工程と、

その状態で該表面に被接合物を接触させることにより、前記基板成形体と前記被接合物とを前記粘着層を介して接合して接合体を形成する接合工程と、

前記粘着誘起液体の塗布に先立って、前記基板成形体の表面のうち前記被接合体との間に接合を生じさせたくない部分には、前記粘着誘起液体に対して不溶性又は難溶性の材料で構成された接合阻止層を予め形成する接合阻止層形成工程と、 前記接合体を焼成する焼成工程とを含み、

前記基板成形体表面の、前記接合阻止層の形成部分においては、前記バインダと前記粘着誘起液体との接触を該接合阻止層により阻止することにより、前記粘着層が形成されないようにしたことを特徴とするセラミック構造体の製造方法。

【請求項2】 前記バインダは親油性の材質のものが使用され、

前記粘着誘起液体は、そのバインダを溶解又は膨潤させる性質を有した有機溶剤を主体とするものが使用され、前記接合阻止層は親水性の材料により形成される請求項1記載のセラミック構造体の製造方法。

【請求項3】 前記接合阻止層は前記焼成工程における焼成温度において分解又は蒸発する材料により形成される請求項1又は2に記載のセラミック構造体の製造方法。

【請求項4】 前記接合阻止層は、前記粘着誘起液体に対して不溶性又は難溶性の前記材料を所定の溶媒に溶解ないし懸濁させた塗料状物を前記基板成形体の表面に塗布又は印刷した後、前記溶媒を蒸発させることにより形成されるものである請求項1ないし3のいずれかに記載のセラミック構造体の製造方法。

【請求項5】 前記塗料状物は、前記溶媒とこれに溶解した製膜用高分子材料とからなるビヒクルと、

前記溶媒に対し不溶性又は難溶性の材料で粒状に構成されて前記ビヒクル中に分散するとともに、前記ビヒクル中への配合比率に応じて前記塗料状物の粘性率を調整する粘性調整粒状物とを含んで構成されている請求項4記載のセラミック構造体の製造方法。

【請求項6】 前記製膜用高分子材料と前記粘性調整粒状物とは、いずれも前記焼成工程における焼成温度において分解又は蒸発する材料により構成されている請求項5記載のセラミック構造体の製造方法。

【請求項7】 前記塗料状物において、前記溶媒は水を主体とするものであり、

前記製膜用高分子材料は、カルボキシメチルセルロースのアルカリ塩を主体とするものである請求項5又は6に記載のセラミック構造体の製造方法。

【請求項8】 前記塗料状物において、前記粘性調整粒状物はカーボンを主体とする粒子（以下、カーボン粒子という）である請求項6又は7に記載のセラミック構造体の製造方法。

【請求項9】 前記塗料状物において、前記溶媒は水を主体とするものであり、

10 前記製膜用高分子材料は、カルボキシメチルセルロースのアルカリ塩を主体とするものであり、

かつ該塗料状物の25℃での粘性率が100～1200 dPa・sの範囲で調整される請求項7又は8に記載のセラミック構造体の製造方法。

【請求項10】 前記塗料状物において、前記カーボン粒子の平均粒径が4～30μmの範囲で調整される請求項8又は9に記載のセラミック構造体の製造方法。

【請求項11】 前記塗料状物において、

20 前記製膜用高分子材料は、カルボキシメチルセルロースのアルカリ塩を主体とするものであり、

前記粘性調整粒状物は前記カーボン粒子であり、

前記塗料状物中の前記粘性調整粒状物の総重量W<sub>P</sub>に対する前記製膜用高分子材料の総重量W<sub>B</sub>の比率W<sub>B</sub>/W<sub>P</sub>が0.2～0.4の範囲で調整されている請求項8ないし10のいずれかに記載のセラミック構造体の製造方法。

【請求項12】 前記接合阻止層はアラビアゴムを主体に形成される請求項2ないし5のいずれかに記載のセラミック構造体の製造方法。

30 【請求項13】 前記基板成形体はセラミックグリーンシートであり、

前記被接合体は、そのセラミックグリーンシート表面の所定の領域に分散した状態で固定される多数のセラミック小粒状物であり、

前記セラミックグリーンシートは、所定の切断線に沿って厚さ方向に切断されることが予定され、

前記接合阻止層は、前記セラミックグリーンシートに対し前記切断線を包含し、かつ、これに沿う所定幅の領域に形成される請求項1ないし12のいずれかに記載のセラミック構造体の製造方法。

40 【請求項14】 前記セラミック構造体は、セラミック基板の表面に酸化物半導体で構成された検出素子が接合により一体化され、かつ該セラミック基板と検出素子との接合面には、それらの双方にまたがるように多数のセラミック小粒状物が分散した状態で埋設された構造を有するセラミック構造体であり、

そのセラミック基板は、1枚のセラミックグリーンシートから切断により分割された基板成形体を焼成することにより形成されるものであり、

50 前記セラミックグリーンシートに対し、各々前記基板成

形体となるべき複数のシート部分を、前記検出素子の接合が予定された領域（以下、素子接合領域という）が互いに隣接するように複数設定するとともに、それら隣接する素子接合領域の各境界部分に沿って前記接合阻止層を形成し、

該複数の素子接合領域にまたがるように前記粘着誘起液体を塗布して、それら素子接合領域に前記粘着層を形成する一方、

前記隣接する複数の素子接合領域を一体的に覆う大きさを有し、かつ柔軟材料で構成された粒子保持シートのシート面に前記セラミック小粒状物を分散した状態で保持させ、

その保持面側が前記素子接合領域と対向するように該粒子保持シートを前記セラミックグリーンシートに対して重ね合わせて、これに保持された前記セラミック小粒状物を各素子接合領域に転写することにより、各素子接合領域に対し該セラミック小粒状物を前記粘着層を介して分散した状態で固定し、

その後、該セラミックグリーンシートを前記接合阻止層の形成部を通る切断線により切断して、これを複数の前記基板成形体に分割するようにした請求項1ないし13のいずれかに記載のセラミック構造体の製造方法。

【請求項15】 前記セラミック小粒状物は球状のアルミナ焼成体である請求項13又は14に記載のセラミック構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば酸素センサの検出素子等、積層体中に空隙を設けたセラミック構造体の製造方法に関し、特にセラミックグリーンシート等の未焼成の成形体に対し、所定の被接合物を接合した後これを焼成することにより得られるセラミック構造体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、チタニア等の酸化物半導体を検出素子とする酸素センサ等のガスセンサは、抵抗発熱ヒータを埋設したセラミック基板に検出素子を接合・一体化した構造を有しているが、該検出素子とセラミック基板との間の接合力を高めるために、その接合面において両者にまたがるように、多数のアルミナ小球を分散・埋設することが行われている。

【0003】このようなセラミックセンサは、一般には次のような方法により製造されている。すなわち、上記セラミック基板は、セラミックグリーンシート（あるいはその積層体）を切断により分割し、それによって得られた複数の未焼成の成形体（以下、基板成形体とも言う）を各々焼成することにより形成されるのであるが、まず図12（a）に示すように、そのセラミックグリーンシートSに対し、各々基板成形体となるべき複数のシート部分Gを、検出素子の接合が予定された領域（素子

接合領域）Aが互いに隣接するように複数設定する。次いで、それら素子接合領域Aにまたがるように有機溶剤を塗布し、セラミックグリーンシートSに含まれる樹脂バインダを部分的に溶解ないし膨潤させて、その塗布面に粘着層を形成する。次に、隣接する複数の素子接合領域Aを一体的に覆う大きさのシリコンゴムシートRにアルミナ小球を分散した状態で保持させ、これをセラミックグリーンシートSに重ね合わせて圧着することにより、図12（b）に示すように、保持されたアルミナ小球Pが各素子接合領域Aに転写される。その後、該セラミックグリーンシートSは切断ないし打ち抜きにより、複数の基板成形体Gに分割される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記方法においては、図12（b）に示すように、アルミナ小球Pの転写領域が、互いに隣接する素子接合領域Aにまたがって一体的に形成され、基板成形体Gに分割するための切断線Cは、該転写領域を横切って形成されることとなる。このアルミナ小球Pは仮焼されており、セラミックグリーンシートSよりも硬くなっている。このとき、図13（a）に示すように、切断線C上に位置するアルミナ小球Pが、切断刃（あるいは打抜きパンチ）により押し下げられ、基板成形体Gの側面（切断面）に多数の溝状の傷Yが形成されることがある。このような傷Yが形成されると、同図（b）に示すように、これを焼成して得られるセラミック基板Hの側面にも傷Y'として残留し、例えばヒータによる加熱時に該傷Y'に応力が集中してクラックK等を生じることがある。また、これとは別に次のような問題が生ずることもある。すなわち、検出素子としての酸化物半導体層は、焼成後の上記セラミック基板の素子接合領域に相当する位置に、該酸化物半導体の粉末を含有するペーストを盛り、これを二次焼成することにより形成されるのであるが、図13（c）に示すように、セラミック基板Hの側面に傷Y'が形成されていると、上記ペーストLが該溝Y'を伝って液だれを起こしやすくなる。

【0005】上述のような問題を解決するためには、セラミックグリーンシートSの上記切断線Cに沿って、アルミナ小球を付着させない領域を形成することが有効である。そこで、例えば金属等で構成されたマスク部材を用いてセラミックグリーンシートSの所望の表面部分をマスキングし、次いでアルミナ小球Pを転写することにより、該マスキング部分へのアルミナ小球Pの付着を阻止する方法が提案されている。しかしながら、この方法では、マスク部材の作製が面倒で費用がかかるほか、マスク部材の取付け及び取外し作業に時間を要する欠点がある。また、シリコンゴムシートR（図12（a））に分散されたアルミナ小球Pを転写する際に、マスク部材の端縁に対応して位置するアルミナ小球Pが、ゴムシートRの押し付けに伴い該マスク部材との間で剪断されて

割れてしまう問題もある。

【0006】本発明の課題は、アルミナ小球等の被接合体をセラミックグリーンシート等の基板成形体に接合する際に、前述の切断部近傍など基板成形体の所望の部分に、被接合体が接合されない部分を効率よくかつ高精度で形成することができるセラミック構造体の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上述の課題を解決するために、本発明のセラミック構造体の製造方法は、セラミック粉末とバインダとを含む混練物を所定形状に成形して得られる基板成形体の表面に、上記バインダを溶解又は膨潤させる性質を有した粘着誘起液体を塗布することにより粘着層を形成する粘着層形成工程と、その状態で該表面に被接合物を接触させることにより、基板成形体と被接合物を粘着層を介して接合して接合体を形成する接合工程と、粘着誘起液体の塗布に先立って、基板成形体の表面のうち被接合体との間に接合を生じさせたくない部分には、粘着誘起液体に対して不溶性又は難溶性の材料で構成された接合阻止層を予め形成する接合阻止層形成工程と、上記接合体を焼成する焼成工程とを含み、基板成形体表面の、接合阻止層の形成部分においては、バインダと粘着誘起液体との接触を該接合阻止層により阻止することにより、粘着層が形成されないようにしたことを特徴とする。

【0008】すなわち、粘着誘起液体によるバインダの溶解ないし膨潤を接合阻止層が阻止することで、該接合阻止層の形成領域において、被接合体と基板成形体との間に接合状態が形成されることを確実に回避することができる。

【0009】なお、接合阻止層を形成する材料は、前述の通り粘着誘起液体に対して不溶性又は難溶性の材料とする必要がある。この場合、「難溶性」とは、粘着有機液体を塗布したときに、上記材料の粘着有機液体に対する溶解度が、被接合体に対する粘着・保持能力を生じない程度のものであることをいう。また、接合阻止層を形成する材料の粘着誘起液体に対する溶解度は、少なくとも上記バインダ成分の粘着誘起液体に対する溶解度よりも小さなものでなければならない。

【0010】セラミックグリーンシートは、一般に親油性のバインダ（有機結合剤）を用いて製造されるが、この場合は粘着誘起液体は、そのバインダを溶解又は膨潤させる性質を有した有機溶剤を主体とするものが使用される。そして、接合阻止層は、親水性の材料により形成することができる。また、セラミックグリーンシートを製造するための混練物には、セラミック粉末に対し成形助剤として上記バインダの他、可塑剤、解膠剤及び溶剤の少なくともいずれかを含有させることができる。

【0011】なお、接合阻止層を構成する上記親水性の材料としては、カルボキシメチルセルロースのアルカリ

塩、特にカルボキシメチルセルロースナトリウムを主体とするものを使用できる（例えばセロゲン（商品名：第一工業製薬（株）））。また、これ以外にも、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デキストリン、澱粉等、水に可溶で、有機溶剤には溶解しにくい性質を有した各種有機物質を使用することができる。また、粘着誘起液体として使用される有機溶剤に溶解しないものであれば、特に親水性を有さない材質を使用することもできる。

10 【0012】接合阻止層は、焼成工程における焼成温度において分解又は蒸発する材料により形成しておけば、最終的な焼成体に接合阻止層の成分が残留しにくくなるので都合がよい。

【0013】次に、接合阻止層は、粘着誘起液体に対して不溶性又は難溶性の材料を所定の溶媒に溶解ないし懸濁させた塗料状物を基板成形体の表面に塗布又は印刷した後、溶媒を蒸発させることにより形成することができる。これにより、接合阻止層を極めて能率よくしかも高精度で形成することができる。接合阻止層は、例えば上記塗料状物をスクリーン印刷等によりパターン印刷することによって形成できる。

20 【0014】塗料状物は、所定の溶媒に対し製膜用高分子材料を溶解させたものを使用することができる。例えば、親水性の接合阻止層を形成する場合、溶媒は水を主体とするものを使用でき、製膜用高分子材料は水溶性のものを使用できる。このような製膜用高分子材料としては、カルボキシメチルセルロースのアルカリ塩、特にカルボキシメチルセルロースナトリウムを主体とするものが、塗布により形成される膜中に気泡等による欠陥が形成されにくいことから、本発明に好適に使用できる。

30 【0015】ここで、親油性のバインダを用いた基板成形体に対し親水性の塗料状物を塗布しようとした場合、塗料状物が基板成形体の表面で撥かれて、接合阻止層の形成を精度よく行えないことがある。このような場合、塗料状物として、溶媒とこれに溶解した製膜用高分子材料とからなるビヒクルと、溶媒に対し不溶性又は難溶性の材料で粒状に構成されてビヒクル中に分散するとともに、ビヒクル中への配合比率に応じてビヒクルと自身の表面との間の摩擦力により塗料状物の粘性率を調整する粘性調整粒状物とを含むものを使用すれば効果的である。すなわち、水を主体とする溶媒に製膜用高分子材料を溶解ないし分散させただけの塗料状物は、基板成形体との間の界面張力により丸くまとまろうとし、表面で撥かれやすくなる。これをビヒクルとして上記粘性調整粒状物を配合すると、ビヒクルとビヒクルとの間に粒状物が介在することにより、ビヒクルの流動が抑制されて見掛け上の粘性率が高められる形となる。これにより、塗布ないし印刷された塗料状物の層は、上記界面張力に打ち勝って膜状態を維持できるようになり、接合阻止層の形成精度を高めることができるようになる。

【0016】この場合、製膜用高分子材料と粘性調整粒状物とは、いずれも焼成工程における焼成温度において分解又は蒸発する材料により構成しておけば、最終的な焼成体に接合阻止層の成分が残留しにくくなるので都合がよい。

【0017】このような塗料状物としては、具体的にはビヒクルが主に、水を主体とする溶媒と、カルボキシメチルセルロースのアルカリ塩を主体とする製膜用高分子材料とからなるものとするのがよい。また、粘性調整粒状物としてはカーボンを主体とする粒子（カーボン粒子）が、該ビヒクルとの親和性が良好で粘性率調整効果が高く、しかも焼成により焼失するので好適である。なお、「カーボン」は、黒鉛、無定形炭素あるいはそれらの混合物を意味するものとする。そして、この組み合わせで塗料状物を構成する場合、該塗料状物の25℃での粘性率は100～1200 dPa・s（デシパスカル秒（＝ボワズ））の範囲で調整するのがよい。粘性率が100 dPa・s未満になると、塗料状物が基板成形体の表面で撥かれやすくなり、接合阻止層を精度よく形成できなくなる場合がある。一方、粘性率が1200 dPa・sを超えると塗料状物のスムーズな塗布が困難となり、接合素子層の形成精度が却って損なわれる場合がある。なお、該塗料状物の25℃での粘性率は、より望ましくは200～800 dPa・sの範囲で調整するのがよい。

【0018】なお、塗料状物の粘性率を上記範囲で調整するためには、製膜用高分子材料の配合比率WRを3～12.5重量%（望ましくは6～9.5重量%）の範囲で調整するのがよい。また、粘性調整粒状物の配合比率WPは30～50重量%（望ましくは35～45重量%）の範囲で調整するのがよい。また、製膜用高分子材料と粘性調整粒状物との合計量WR+WPは30～45重量%（望ましくは35～40重量%）の範囲で調整するのがよい。

【0019】また、カーボン粒子の平均粒径が4～25 μmの範囲で調整するのがよい。該平均粒径が4 μm未満になると、ビヒクル中に粒状物を均一分散させることが困難となり、スクリーンマスクの目詰まりによる不印刷不良が発生したり、粒状物の分布の粗な領域で気泡等の欠陥が生じやすくなる場合がある。一方、平均粒径が30 μmを超えると、ビヒクルと粒状物との接触表面積が減少することから、摩擦による膜の形状維持力が不足しがちとなり、同様に印刷面のピンホール外観不良、印刷面の割れ、気泡等の欠陥が生じやすくなる。

【0020】さらに、上記塗料状物において、該塗料状物中の粘性調整粒状物の総重量WPに対する製膜用高分子材料の総重量WBの比率WB/WPは、0.2～0.4の範囲で調整するのがよい。WB/WPが0.2未満になると、塗料状物の粘性流動が失われて全体にばさついた感じとなり、スムーズな塗布ないし印刷ができなくなる

場合がある。またWB/WPがさらに少なくなると0.1以下になると、接合阻止の効果が不十分となる。一方、WB/WPが0.4を超えると、塗料状物の粘性が高くなり過ぎ、同様にスムーズな塗布ないし印刷ができなくなる場合がある。

【0021】上記方法においては、基板成形体は例えばセラミックグリーンシートとすることができ、被接合体は、そのセラミックグリーンシート表面の所定の領域に分散状態で固定される多数のセラミック小粒状物とすることができる。そして、セラミックグリーンシートが所定の切断線に沿って厚さ方向に切断されることが予定されている場合には、接合阻止層は、そのセラミックグリーンシートの上記切断線を包含し、かつこれに沿う所定幅の領域に形成することができる。これによれば、接合阻止層の形成領域にはセラミック小粒状物が固定（接合）されないことから、切断線上のセラミック小粒状物が切断刃や打抜パンチ等により押し下げられることが効果的に防止され、ひいてはセラミックグリーンシートの切断面に傷等が生じにくくなる。

【0022】上記方法は、セラミック構造体として、セラミック基板の表面に酸化物半導体で構成された検出素子が接合により一体化され、かつ該セラミック基板と検出素子との接合面に、それらの双方にまたがる多数のセラミック小粒状物が分散した状態で埋設された構造を有するセラミック構造体を製造する場合に特に有効である。この場合、そのセラミック基板は、セラミックグリーンシートから切断により分割された基板成形体を焼成することにより形成されるのであるが、本発明の適用により、例えば以下のように実施することが可能である。

【0023】すなわち、1枚のセラミックグリーンシートに対し、各々基板成形体となるべき複数のシート部分を、検出素子の接合が予定された領域（素子接合領域）が互いに隣接するように複数設定するとともに、それら隣接する素子接合領域の各境界部分に沿って接合阻止層を形成する。次に、複数の素子接合領域にまたがるように粘着誘起液体を塗布して、それら素子接合領域に粘着層を形成する一方、隣接する複数の素子接合領域を一体的に覆う大きさを有し、かつ柔軟材料で構成された粒子保持シートのシート面にセラミック小粒状物を分散・保持させる。続いて、その保持面側が素子接合領域と対向するように該粒子保持シートをセラミックグリーンシートに対して重ね合わせ、これに保持されたセラミック小粒状物を各素子接合領域に転写することにより、各素子接合領域に対し該セラミック小粒状物を粘着層を介して分散した状態で固定する。そして、該セラミックグリーンシートを接合阻止層の形成部を通る切断線により切断して、これを複数の基板成形体に分割する。このようにすれば、グリーンシートの切断時に、セラミック小粒状物の移動に伴う傷が生じにくくなり、ひいてはヒータ加熱時にセラミック基板にクラックを生じたり、検出素子

形成のためにセラミック基板上に盛り上げた酸化物半導体粉末ペーストが液だれを起こしたりする等の不具合を解消することができる。また、切断刃若しくは打抜きパンチの使用寿命を向上させることができる。

【0024】なお、素子接合領域の境界に沿って形成される上記接合阻止層は、少なくとも切断刃の通過を許容する程度の幅を確保しておく必要がある。従って、切断刃の厚さにより、接合阻止層の最適の幅は変化することとなるが、一つの目安としては前述のセラミック小粒状物の平均粒子径よりも大きく設定することが望ましいといえる。接合阻止層の幅がこれよりも小さくなると、切断時においてセラミック小粒状物が切断刃により押し下げられ、前述の傷等が発生しやすくなる。

【0025】なお、セラミック構造体の製造に使用される上記セラミック小粒状物は、例えば球状のアルミナ焼成体とすることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面に示す実施例を参照して説明する。図1～図9は、本発明の一実施例を示す工程説明図である。製造されるべきセラミック構造体は、酸化物半導体からなる検出素子をセラミック基板に接合した、例えば酸素検出用のヒータ内蔵型セラミックセンサ用構造体である。該構造体は、そのセラミック基板が、複数のセラミックグリーンシート（以下、単にグリーンシートともいう）を積層してこれを焼成することにより製造されるもので、積層形セラミック構造体と称されている。図1はその製造に用いられるグリーンシートの一例を平面図により示している。該グリーンシート1は、アルミナ粉末とポリビニルブチラール樹脂、エチルセルロース、ポリエチレングリコール等の親油性バインダとを混練して方形シート状に成形することにより製造される。また、1枚のグリーンシート1から多数の構造体を製造するために、切断線2によって複数の横長方形のシート部分3に分割されることが予定されている。

【0027】各シート部分3は、そのシート面の一端側が検出素子の接合領域（以下、素子接合領域という）23（図3等）として使用されるようになっており、そこには後述するように、検出素子の原料となる酸化物半導体粉末ペーストの保持用凹部4'（図3等）を形成するための、貫通窓部4が形成されている。そして、長方形のグリーンシート1の中心線Oを挟んでその両側には、それぞれ複数の上記シート部分3が、その幅方向に互いに隣接するように、かつ貫通窓部4の形成側が中心線Oに関して外側となるように配列している。さらに、グリーンシート1の中央には、上記中心線Oに沿う方形の貫通窓部5が形成されている。

【0028】図2に示すように、グリーンシート1の一方のシート面には、後述の親水性の塗料状物をスクリーン印刷することにより、接合阻止層6が形成されてい

る。該接合阻止層6は、各シート部分3の貫通窓部4の形成側端部において、縦横の切断線2に沿う所定幅（例えば後述する被接合体としてのアルミナ小球の平均直径値よりも大きな幅）となるように形成されており、その厚さは3 $\mu$ m以上の範囲で設定されている。

【0029】また、上記グリーンシート1とは別に、これとほぼ同様の大きさ及び形状を有するグリーンシート7及び10を作製し、前者には検出素子のリード部となる金属ペーストパターン層8を、後者には内蔵ヒータ及びそのリード部となる金属ペーストパターン層11を、それぞれスクリーン印刷等により形成する。そして、各金属ペーストパターン層8及び11の端部に対応する位置に通電用の端子部9及び12をそれぞれ配置して、上記グリーンシート1、7、10を上側からこの順序で積層する。このとき、グリーンシート1の貫通窓部4は下面側がグリーンシート7により塞がれて凹部4'（図3等）を形成する。また、グリーンシート7の金属ペーストパターン層8は、その端子部9と反対側の端部が上記凹部4'内に位置するものとされる。さらに、グリーンシート7、10には、グリーンシート1の窓部5とほぼ同じ大きさ及び形状の窓部13及び14が、それぞれ対応する位置に形成されている。そして上記積層状態において端子部9及び12は、それら窓部5、13、14内においてシートの板面方向に突出するようになっている。

【0030】なお、グリーンシート1、7、10を積層する際には、これに先立ってシート1の下面及びシート7の上面及びシート10の上面に、フタル酸nブチル、ひまし油、nブチル・アルコール等の有機溶剤（粘着誘起液体）が塗布される。図2（c）に示すように、該有機溶剤の塗布により、グリーンシート中のバインダが溶解・軟化して粘着層15、16がそれぞれ形成される。グリーンシート1、7、10は、この粘着層15及び16により互いに接合されることとなる。

【0031】また、グリーンシート1の上面全面にも有機溶剤が塗布されて粘着層17が形成される。ここで、親水性の接合阻止層6を形成した部分においては、上記有機溶剤へのバインダの溶解が阻止されて、粘着層17は形成されない。なお、該接合阻止層を形成するための塗料状物は、水を主体とする溶媒に対し製膜用高分子材料を溶解させたものを使用できる。製膜用高分子材料は水溶性のもの、例えば、カルボキシメチルセルロースのアルカリ塩（特にカルボキシメチルセルロースナトリウム）を主体とするもの、あるいはアラビアゴム等が使用できる。

【0032】グリーンシート1は前述の通り親油性のバインダを用いて形成されている。そして、図11（a）に示すように、例えば水を主体とする溶媒に製膜用高分子材料を溶解ないし分散させただけの塗料状物100を塗布しようとするとき、グリーンシート1との間の界面張



力により丸くまとまろうとし、表面で撥かれやすくなる。そこで、本実施例では、同図(b)に示すように、カルボキシメチルセルロースナトリウムを主体とする製膜用高分子材料を上記溶媒に溶解させてビヒクル111を作り、これに粘性調整粒状物としてのカーボン粒子112を配合して得られる塗料状物110を使用している。こうすれば、同図(c)に示すように、ビヒクル111とカーボン粒子112との間の摩擦によりビヒクル111の流動が抑制され、見掛け上の界面張力を制御することができる。これにより、塗布ないし印刷された塗料状物110の層は、上記界面張力に打ち勝って膜状態を維持できるようになり、接合阻止層6の形成精度を高めることができるようになる。

【0033】なお、塗料状物110は、25℃での粘性率が100~1200 dPa・s (デシパスカル秒 (=ポワズ)) の範囲となるように調製される。具体的には、製膜用高分子材料の配合比率WRを3~12.5重量% (望ましくは6~9.5重量%) の範囲で調整し、粘性調整粒状物の配合比率WPは30~50重量% (望ましくは35~45重量%) の範囲で調整する。製膜用高分子材料と粘性調整粒状物との合計量WR+WPは30~45重量% (望ましくは35~40重量%) の範囲で調整される。カーボン粒子112の平均粒径は4~25 μmの範囲で調整される。さらに、塗料状物110中のカーボン粒子の総重量WPに対する製膜用高分子材料の総重量WBの比率WB/WPは、0.2~0.4の範囲で調整される。

【0034】図3に戻り、前記状態のグリーンシート1の上面には、中央部と、凹部4'に対応する両端とにそれぞれ窓部19及び18aが形成された別のグリーンシート18が積層される。この状態で、グリーンシート1、7、10を積層した積層体22が、例えば加熱式プレス機等により、温度40℃~60℃でその積層方向に加圧されて一体化される。その後図4 (図3のA-A断面に対応) に示すように、窓部18aによって形成された凹部すなわち素子接合領域23には、再び有機溶剤が塗布されて粘着層が形成された後、一方のシート面全面にアルミナ小球 (例えば平均粒径140~180 μmのもの) 21を圧着等により分散した状態で保持させたシリコンゴムシート20が、その保持面側がグリーンシート1の上面と対向するように加圧しながら重ね合わされる。

【0035】このとき、図4に示すように、シリコンゴムシート20は柔軟であるため、上方から加圧することでそのシート面が凹部4'を含めた素子接合領域23 (グリーンシート1) の面形状に追従して変形する。そして、これに保持されたアルミナ小球21は、素子接合領域23 (グリーンシート7により形成される凹部4'の底面を含む) の全面に押し付けられる。ここで、素子接合領域23のうち、接合阻止層6の形成されていない

部分には前述の粘着層が形成されている。アルミナ小球21はシリコンゴムシート20側から素子接合領域23に転写され、該粘着層17によってグリーンシート1及び7の表面に接合される。一方、図5に示すように、接合阻止層6の形成部には粘着層17が形成されていないことから、アルミナ小球21は転写されない。

【0036】次に、上記積層体22からシリコンゴムシート20を取り除くことにより、図6(a)に示す積層体22'が得られる。すなわち、同図(b)に示すように、各シート部分3に一对一に対応して、グリーンシート1及び7の各凹部4'及びその周辺部には、アルミナ小球21の転写領域25が接合阻止層6により隔てられた状態で形成される。そして、その積層体22'を、隣接する転写領域25同士を互いに隔てる接合阻止層6において、図示しない打抜きパンチにより長穴状の貫通孔30が形成されるように打ち抜き、次いで切断線2に沿って切断することにより、図6(c)に示すように、それぞれ構造体となるべき基板成形体31に分離する。このとき、隣接する転写領域25同士は、アルミナ小球21が固着されていない接合阻止層6内において打抜きにより切断・分離されることから、アルミナ小球21が打抜きパンチにより押し下げられることが回避され、ひいては得られる基板成形体31の、アルミナ小球21の転写領域25に対応する側面部分に傷等がほとんど生じなくなる。

【0037】上述のような基板成形体31を、所定の温度で脱バインダ処理後、温度1500~1600℃で焼成することにより、図7に示す焼成体35となる。ここで、グリーンシート1、7、10及び18で構成された部分は一体化して、前述の凹部4'に基づく凹部34が形成されたセラミック基板36となり、転写領域25のアルミナ小球21は、図9に示すようにセラミック基板36の上面側にその下側部を食い込ませた状態で一体化される。また、接合阻止層6はカルボキシメチルセルロースナトリウムとカーボンとを主体に構成されているため、焼成によりほぼ完全に分解・蒸発する。一方、前述の金属ペーストパターン層8及び11は、それぞれ焼結されてリード部37、ならびに内蔵ヒータ及びそのリード部38、39となる。

【0038】そして、図8に示すように、この焼成体35に対し、凹部34を含む転写領域25に対応する部分に、酸化物半導体粉末、例えばチタニア粉末を溶剤及びバインダとともに混練したペーストを盛り、ペースト層40を、該凹部34内に入り込むように形成する。その状態で、これを温度1050~1200℃で二次焼成することにより、図9に示すように、ペースト層40のチタニア粉末が焼結されて検出素子41となり、該検出素子41がセラミック基板36と一体化されたヒータ内蔵型セラミックセンサ用構造体50が得られる。ここで、アルミナ小球21は、その下側部がセラミック基板36

に食い込む一方、上側部は検出素子41側に食い込んだ状態となり、そのアンカー効果により、検出素子41とセラミック基板36との間の接合力が高められている。ここで、アルミナ小球21はセラミック基板に対して10～80 $\mu$ mの深さで食い込む状態が好ましい。

【0039】なお、上記実施例においては、基板成形体に対し被接合体としてアルミナ小球を接合する場合を例にとって説明したが、本発明の技術は、例えば積層される複数のセラミックグリーンシートの層間に空所を形成したり、あるいは積層層間に非接合部分を形成したりする場合にも適用することができる。この場合、その空所あるいは非接合部分に対応して前述の接合阻止層を形成すればよい。ここで、接合阻止層の形成方法としては、印刷により薄膜状に形成する態様の他、次のような方法も可能である。例えば図10に示すように、中間のグリーンシート60に切欠き部（あるいは貫通孔）60aを形成して空所を作る場合、この切欠き部60aに接合阻止層の形成材料を含有した粘液を充填し、その後該粘液を乾燥させれば、当該切欠き部60aに対応した形状の接合阻止層63を形成することができる。この場合、中間のグリーンシート60の上下に積層された2枚のグリーンシート61、62は、上記切欠き部60aに何も充填されていない状態では、例えば中間のシート60の厚みが薄い場合などに、当該切欠き部60aがつぶれて互いに接合されてしまう恐れがある。しかしながら、切欠き部60aが接合阻止層63により充填されていれば、そのような接合が生ずる心配がなくなる。

【0040】また、グリーンシート60のバインダが親油性のものである場合、接合阻止層63を形成するための粘液として、親水性の材料を水を主体とする溶媒に溶解又は分散したものを使用することにより、グリーンシート60中のバインダが粘液中の溶媒により膨潤して変形したり、あるいはリード部等を形成するための金属ペーストの印刷パターンが溶かされたりする不具合も生じにくくなるといえる。

【0041】なお、本発明の方法は、酸素検出用のセンサに限らずその他のセラミックガスセンサの製造にも適

用できる。またセラミックセンサ以外のセラミック構造体の製造に適用することも可能である。

【0042】

【実施例】以下、実験例により、本発明の実施例をさらに詳しく説明する。すなわち、接合阻止層形成用の塗料状物の配合組成と、セラミックグリーンシートに対する塗布特性との関係を以下の実験により調べた。まず、セラミックグリーンシートとしては、アルミナ粉末（平均粒径0.7～1.1 $\mu$ m）に対しポリビニルピチラール樹脂を主体とする親油性バインダを40重量%配合混練し、これを60×90×0.3mm（0.4、0.8mmの厚みのシートもある）の板状に成形した。一方、塗料状物として、蒸留水、製膜用高分子材料としてのカルボキシメチルセルロースナトリウムを主体とする水溶性高分子材料（セロゲン7A（第一工業製薬（株）製）、及び粘性調性粒状物としてのカーボン粉末（平均粒径1～50 $\mu$ m：（製品名 ATシリーズ No. 15、No. 40（カーボンオリエンタル産業（株）製））とを、表1に示す各種比率で配合・調製するとともに、その25℃における粘性率をB型粘度計を用いて測定した。

【0043】そして、これら塗料状物を用いてスクリーン印刷により上記グリーンシート上に44×9.5mmの長方形のパターンを印刷し、これを乾燥することにより接合阻止層を形成した。こうして得られた接合阻止層をそれぞれ実体顕微鏡（倍率10倍）で目視観察し、その形成状態について以下の基準で評価した。

◎：気泡等の欠陥はほとんどなく、均質で良好な接合阻止層が得られたもの。  
○：僅かな気泡が見られたが、有機溶剤の浸透は許容しない程度と思われたもの。  
×：気泡が多数形成されており、有機溶剤の浸透が問題になると思われたもの。

以上の結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

15

16

No	蒸留水 (wt%)	セロゲン7A (WR:wt%)	カーボン粒子 (WP:wt%)	カーボン粒子平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	WR/WP	粘性率 (dPa·s)	判定
1	58.2	5.4	36.4	12	0.15	540	×
2	58.6	6.9	34.5	12	0.20	530	○
3	59.3	6.8	33.9	12	0.22	550	◎
4	59.6	7.3	33.1	12	0.25	560	◎
5	59.1	8.2	32.8	12	0.28	550	◎
6	60.6	9.1	30.3	12	0.30	560	◎
7	63.0	9.6	27.4	12	0.35	550	○
8	63.2	10.5	26.3	12	0.40	700	×
9	63.9	8.3	27.8	1	0.30	620	×
10	62.9	8.6	28.6	4	0.30	600	◎
11	61.2	8.9	29.8	10	0.30	590	◎
12	56.7	10.0	33.3	20	0.30	560	○
13	53.6	10.7	35.7	30	0.30	550	×
14	48.0	12.0	40.0	40	0.30	540	×

【0045】該結果によれば、塗料状物中のカーボン粒子の総重量WPに対する水溶性高分子材料の総重量WBの比率WB/WPが0.2～0.4  $\mu\text{m}$ の範囲となるときに、良好な接合阻止層が形成されていることがわかる。また、欠陥の少ない接合阻止層の形成には、カーボン粒子の平均粒径を4～40  $\mu\text{m}$ の範囲で調整するのがよいこともわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセラミック構造体の製造方法を示す工程説明図。

【図2】図1に続く工程説明図。

【図3】図2に続く工程説明図。

【図4】図3に続く工程説明図。

【図5】図4に続く工程説明図。

【図6】図5に続く工程説明図。

【図7】図6に続く工程説明図。

【図8】図7に続く工程説明図。

【図9】図8に続く工程説明図。

【図10】空隙を有する積層形セラミックセンサの製造に本発明を適用する例を示す説明図。

\*【図11】粘性調整粒状物を配合した塗料状物の作用説明図。

20 【図12】従来の積層形セラミックセンサの製造方法を示す説明図。

【図13】その問題点の説明図。

【符号の説明】

1, 7, 10, 18 セラミックグリーンシート（基板成形体）

2 切断線

3 シート部分

6 接合阻止層

17 粘着層

30 20 シリコンゴムシート（粒子保持シート）

21 アルミナ小球（被接合物、セラミック小粒状物）

23 素子接合領域

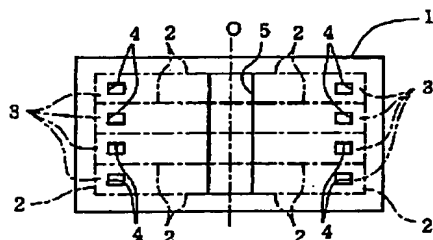
36 セラミック基板

41 検出素子

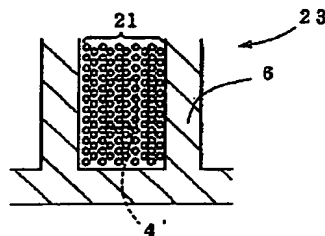
50 ヒータ内蔵型セラミックセンサ用構造体（セラミック構造体）

\*

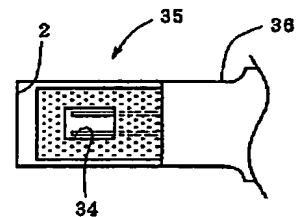
【図1】



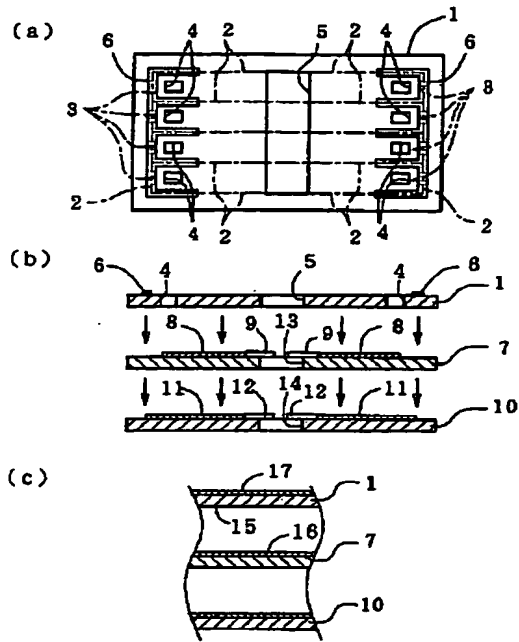
【図5】



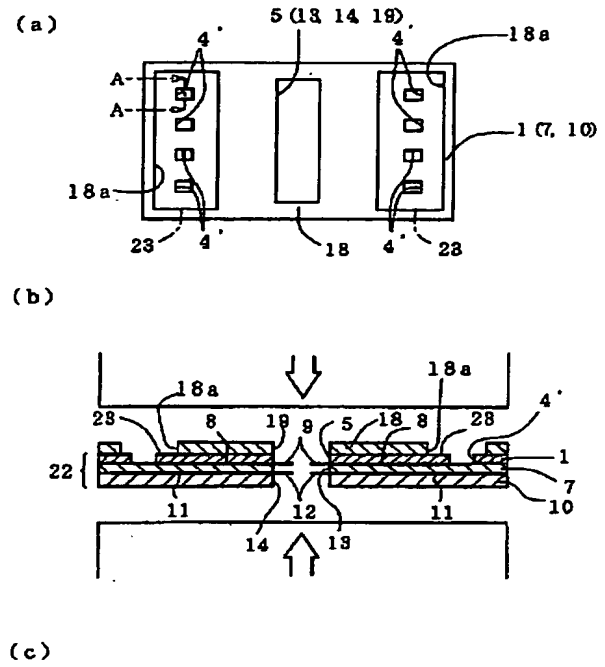
【図7】



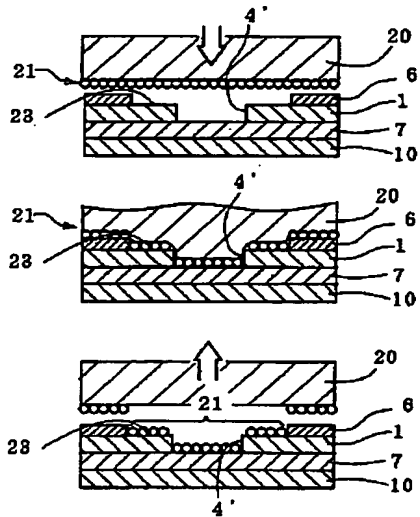
【図2】



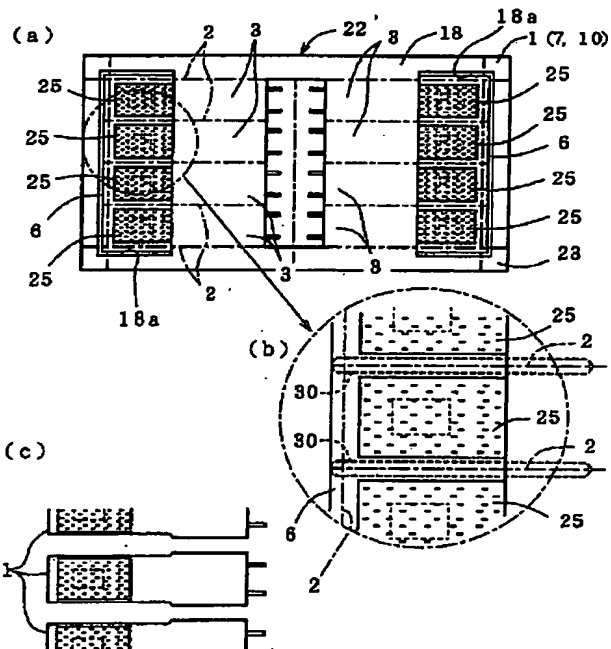
【図3】



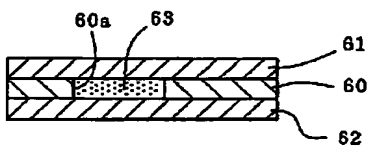
【図4】



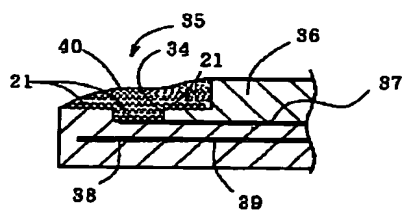
【図6】



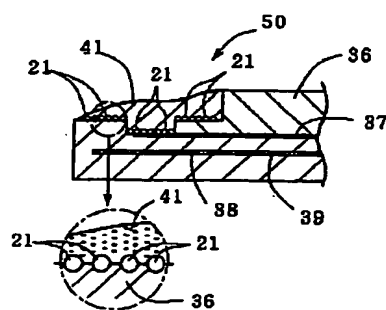
【図10】



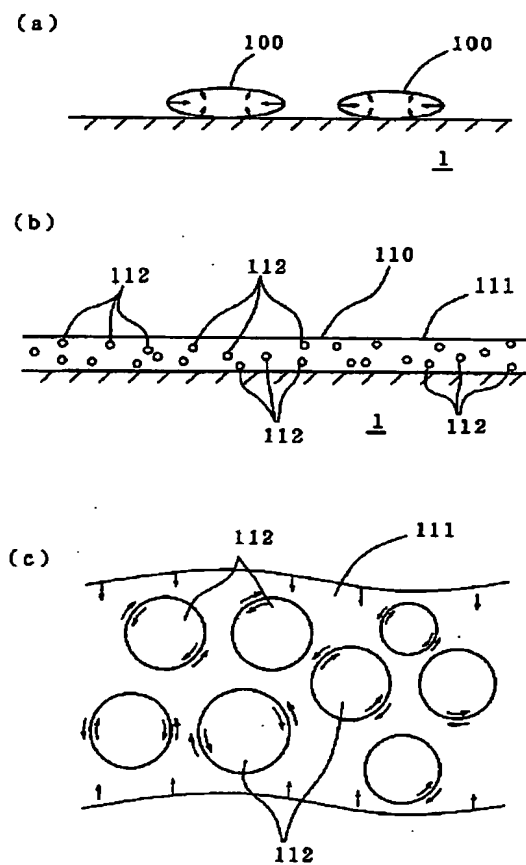
【圖 8】



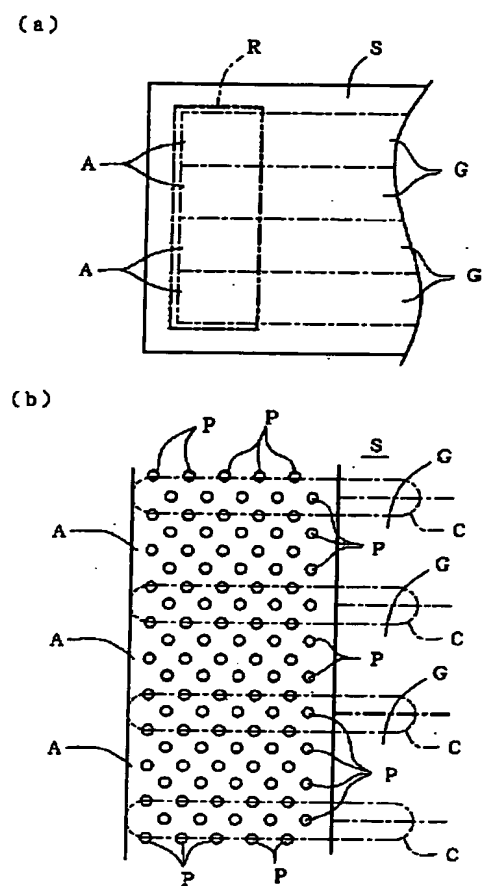
【圖9】



【圖 1 1】

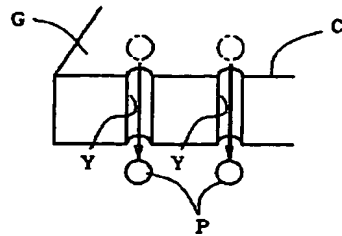


【圖 12】

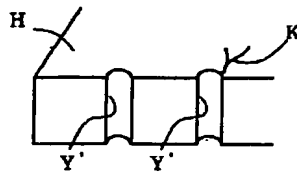


【図13】

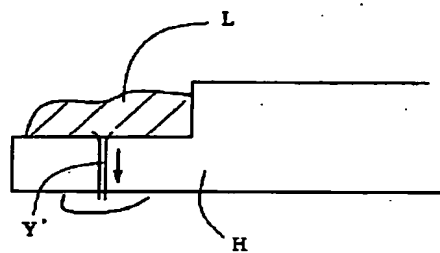
(a)



(b)



(c)




---

フロントページの続き

(72)発明者 安田 年克

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-166343

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl. B28B 11/00  
B32B 18/00  
C04B 37/00  
// G01N 27/12

(21)Application number : 09-262731

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1997

(72)Inventor : KUROKI YOSHIKI  
SHIOTANI KOJI  
YANAGI KUNIO  
YASUDA TOSHIKATSU

(30)Priority

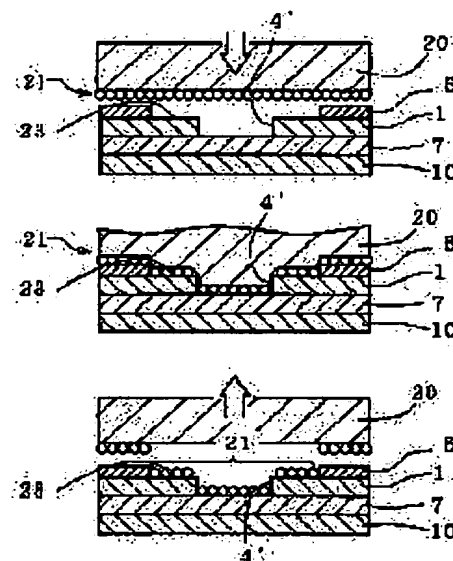
Priority number : 08287632 Priority date : 09.10.1996 Priority country : JP

## (54) MANUFACTURE OF CERAMIC STRUCTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a ceramic structure by which it is possible to efficiently form a part with which a material to be joined is not joined, with high precision when joining the material to be joined to a green molded body.

**SOLUTION:** This method for manufacturing a ceramic structure comprises forming a self-adhesive layer on the surface of a green molded body 1 by applying a self-adhesion inductive liquid of such a nature that a binder to be added to the green molded body 1 is dissolved or caused to swell and bring a material to be joined 21 into contact with the surface of the self-adhesive layer under such a state. Thus a joint form is made by jointing the green molded body 1 with the material 21 through the self-adhesive layer. In addition, prior to the application of the self-adhesion inductive liquid, a joint blocking layer 6 made up of a material insoluble or hardly soluble in the self-adhesion inductive liquid is previously formed on some part, of the entire surface of the green molded body 1, where the joining with the material 21 needs to be avoided. Consequently, the binder is prevented from coming into contact with the self-adhesion inductive liquid, so that the self-adhesion layer is not formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The adhesive layer formation process which forms an adhesive layer in the front face of the substrate Plastic solid which fabricates the kneading object containing ceramic powder and a binder in a predetermined configuration, and is acquired by applying an adhesion induction liquid with the property to make said binder dissolve or swell, The junction process which joins said substrate Plastic solid and said solder-ed through said adhesive layer, and forms a zygote by contacting solder-ed on this front face in the condition, In advance of spreading of said adhesion induction liquid, into the part which wants to produce junction between said transconjugants among the front faces of said substrate Plastic solid The junction blocking layer formation process which forms beforehand the junction blocking layer which consisted of insoluble or poorly soluble ingredients to said adhesion induction liquid, It sets including the baking process which calcinates said zygote into the formation part of said junction blocking layer of said substrate Plastic solid front face. The manufacture approach of the ceramic structure characterized by forming said adhesive layer by preventing contact into said binder and said adhesion induction liquid by this junction blocking layer.

[Claim 2] It is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 1 that the thing of the quality of the material oleophilic in said binder is used, that to which said adhesion induction liquid makes a subject an organic solvent with the property to make the binder dissolve or swell is used, and said junction blocking layer is formed with the ingredient of a hydrophilic property.

[Claim 3] Said junction blocking layer is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 1 or 2 formed with the ingredient which decomposes or evaporates in the burning temperature in said baking process.

[Claim 4] Said junction blocking layer is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 1 to 3 which is what is formed by evaporating said solvent after applying or printing the coating-like object which made the predetermined solvent dissolve thru/or suspend said insoluble or poorly soluble ingredient to said adhesion induction liquid on the front face of said substrate Plastic solid.

[Claim 5] Said coating-like object is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 4 constituted including the vehicle which consists of polymeric materials for film production dissolved in said solvent and this, and the viscous adjustment granular object which adjusts the coefficient of viscosity of said coating-like object according to the rate of a compounding ratio to the inside of said vehicle while consisting of insoluble or poorly soluble ingredients granular to said solvent and distributing in said vehicle.

[Claim 6] Each of said polymeric materials for film production and said viscous adjustment granular objects is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 5 constituted with the ingredient which decomposes or evaporates in the burning temperature in said baking process.

[Claim 7] It is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 5 or 6 which is that to which said solvent makes water a subject and said polymeric materials for film production make alkali salt of a carboxymethyl cellulose a subject in said coating-like object.

[Claim 8] It is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 6 or 7 which is the particle (henceforth a carbon particle) to which said viscous adjustment granular object makes carbon a subject in said coating-like object.

[Claim 9] It is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 7 or 8 that said solvent makes water a subject, said polymeric materials for film production make alkali salt of a carboxymethyl cellulose a subject in said coating-like object, and the 25-degree C coefficient of viscosity of this coating-like object is adjusted in the range of 100 - 1200 dPa-s and.

[Claim 10] The manufacture approach of the ceramic structure according to claim 8 or 9 adjusted in said



coating-like object in the range whose mean particle diameter of said carbon particle is 4-30 micrometers.

[Claim 11] It is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 8 to 10 that said polymeric materials for film production make alkali salt of a carboxymethyl cellulose a subject in said coating-like object, said viscous adjustment granular object is said carbon particle, and ratio WB/WP of AUW WB of said polymeric materials for film production to AUW WP of said viscous adjustment granular object in said coating-like object is adjusted in 0.2-0.4.

[Claim 12] Said junction blocking layer is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 2 to 5 formed in a subject in gum arabic.

[Claim 13] Said substrate Plastic solid is a ceramic green sheet. Said transconjugant It is the ceramic granule-like object of a large number fixed in the condition of having distributed to the predetermined field of the ceramic green sheet front face. Said ceramic green sheet It is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 1 to 12 formed in the field of the predetermined width of face which being cut in the thickness direction along with a predetermined cutting plane line is planned, and said junction blocking layer includes said cutting plane line to said ceramic green sheet, and meets this.

[Claim 14] The sensing element by which said ceramic structure was constituted from an oxide semiconductor on the surface of the ceramic substrate is unified by junction. In the plane of composition of this ceramic substrate and a sensing element It is the ceramic structure which has the structure laid underground after many ceramic granule-like objects had distributed so that those both sides might be straddled. The ceramic substrate It is what is formed by calcinating the substrate Plastic solid divided by cutting from the ceramic green sheet of one sheet. While carrying out the multi-statement of two or more sheet parts which should serve as said substrate Plastic solid respectively to said ceramic green sheet so that the field (henceforth a component junction field) where junction of said sensing element was planned may adjoin mutually Along with each boundary part of the component junction field which they-adjoins, form said junction blocking layer, and said adhesion induction liquid is applied so that these two or more component junction fields may be straddled. While forming said adhesive layer in these components junction field, it has wrap magnitude for said two or more adjoining component junction fields in one. And it is made to hold, where said ceramic granule-like object is distributed to the sheet surface of the particle maintenance sheet which consisted of flexible ingredients. By piling up this particle maintenance sheet to said ceramic green sheet so that the maintenance side side may counter with said component junction field, and imprinting said ceramic granule-like object held at this to each component junction field Fix this ceramic granule-like object in the condition of having distributed through said adhesive layer, to each component junction field, and the cutting plane line which passes along the formation section of said junction blocking layer cuts this ceramic green sheet after that. The manufacture approach of the ceramic structure according to claim 1 to 13 which divided this into said two or more substrate Plastic solids.

[Claim 15] Said ceramic granule-like object is the manufacture approach of the ceramic structure according to claim 13 or 14 which is a spherical alumina baking object.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the manufacture approach of the ceramic structure which prepared the opening into layered products, such as a sensing element of an oxygen sensor, this invention relates to the manufacture approach of the ceramic structure obtained by calcinating this, after joining predetermined soldered to non-calcinated Plastic solids, such as a ceramic green sheet, especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, although gas sensors, such as an oxygen sensor which uses oxide semiconductors, such as a titania, as a sensing element, have the structure which joined and unified the sensing element in the ceramic substrate which laid the resistance exoergic heater underground, in order that they may heighten the junction force between this sensing element and a ceramic substrate, distributing and laying many alumina corpuscles underground is performed so that both may be straddled in the plane of composition.

[0003] Generally such a ceramic sensor is manufactured by the following approaches. Namely, although the above-mentioned ceramic substrate is formed by calcinating respectively the Plastic solid (henceforth a substrate Plastic solid) which is not calcinated [ which divided the ceramic green sheet (or the layered product) by cutting, and was obtained by it / two or more ] As first shown in drawing 12 (a), the multi-statement of two or more sheet parts G which should serve as a substrate Plastic solid respectively is carried out to the ceramic green sheet S so that the field (component junction field) A where junction of a sensing element was planned may adjoin mutually. Subsequently, apply an organic solvent so that these components junction field A may be straddled, and the resin binder contained in the ceramic green sheet S is made to dissolve thru/or swell partially, and an adhesive layer is formed in the spreading side. Next, by making two or more adjoining component junction fields A hold, where an alumina corpuscle is distributed to the silicon rubber sheet R of wrap magnitude in one, and piling up and sticking this to the ceramic green sheet S by pressure, as shown in drawing 12 (b), the held alumina corpuscle P is imprinted by each component junction field A. Then, this ceramic green sheet S is divided into two or more substrate Plastic solids G by cutting thru/or punching.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, in the above-mentioned approach, as shown in drawing 12 (b), the imprint field of the alumina corpuscle P is formed in one ranging over the component junction field A which adjoins mutually, and the cutting plane line C for dividing into substrate Plastic solid G will cross this imprint field, and will be formed. Temporary quenching of this alumina corpuscle P is carried out, and it is harder than the ceramic green sheet S. At this time, as shown in drawing 13 (a), the alumina corpuscle P located on a cutting plane line C may be depressed with a cutting cutting edge (or blanking punch), and many groove blemishes Y may be formed in the side face (cutting plane) of substrate Plastic solid G. When such a blemish Y is formed, as shown in this drawing (b), it may remain as blemish Y' also on the side face of ceramic substrate H which calcinates this and is obtained, for example, stress may concentrate on this blemish Y' at the time of heating at a heater, and Crack K etc. may be produced. Moreover, the following problems may arise apart from this. namely, -- if blemish Y' is formed in the side face of ceramic substrate H as shown in drawing 13 (c) although the oxide-semiconductor layer as a sensing element is formed by piling the paste containing the powder of this oxide semiconductor in the location equivalent to the component junction field of the above-mentioned ceramic substrate after baking, and calcinating this secondarily -- the above-mentioned paste L -- this slot Y' -- being transmitted -- liquid -- whom -- a lifting -- easy -- it becomes.

[0005] In order to solve the above problems, it is effective to form the field to which an alumina corpuscle is not made to adhere along with the above-mentioned cutting plane line C of the ceramic green sheet S. The approach of preventing adhesion of the alumina corpuscle P to this masking part is proposed by masking the surface part of a request of the ceramic green sheet S using the mask member which consisted of metals etc., and subsequently imprinting the alumina corpuscle P there. However, by this approach, production of a mask member is troublesome, costs start and also there are anchoring and the fault which demounts and an activity takes time amount of a mask member. Moreover, in case the alumina corpuscle P distributed by the silicon rubber sheet R ( drawing 12 (a)) is imprinted, there is also a problem into which the alumina corpuscle P located corresponding to the edge of a mask member is sheared between these mask members in connection with forcing of a rubber sheet R, and is divided.

[0006] In case the technical problem of this invention joins transconjugants, such as an alumina corpuscle, to substrate Plastic solids, such as a ceramic green sheet, it is to offer the manufacture approach of the ceramic structure which is efficiently highly precise and can form the part by which a transconjugant is not joined to the part of a request of the substrate Plastic solids near [ above-mentioned ] the cutting section etc.

[0007]

[Means for Solving the Problem and its Function and Effect] In order to solve an above-mentioned technical problem, the manufacture approach of the ceramic structure of this invention The adhesive layer formation process which forms an adhesive layer in the front face of the substrate Plastic solid which fabricates the kneading object containing ceramic powder and a binder in a predetermined configuration, and is acquired by applying an adhesion induction liquid with the property to make the above-mentioned binder dissolve or swell, The junction process which joins a substrate Plastic solid and solder-ed through an adhesive layer, and forms a zygote by contacting solder-ed on this front face in the condition, In advance of spreading of an adhesion induction liquid, into the part which wants to produce junction between transconjugants among the front faces of a substrate Plastic solid The junction blocking layer formation process which forms beforehand the junction blocking layer which consisted of insoluble or poorly soluble ingredients to the adhesion induction liquid, It is characterized by forming an adhesive layer including the baking process which calcinates the above-mentioned zygote by preventing contact into a binder and an adhesion induction liquid by this junction blocking layer in the formation part of a junction blocking layer of a substrate Plastic solid front face.

[0008] That is, in the formation field of this junction blocking layer, it is certainly avoidable that a junction condition is formed between a transconjugant and a substrate Plastic solid because a junction blocking layer prevents the dissolution of a binder thru/or swelling with an adhesion induction liquid.

[0009] In addition, it is necessary to use as an insoluble or poorly soluble ingredient the ingredient which forms a junction blocking layer to an adhesion induction liquid as above-mentioned. In this case, "poor solubility" says that it is the thing of extent from which the solubility to the adhesion organic liquid of the above-mentioned ingredient does not produce adhesion / maintenance capacity over a transconjugant, when an adhesion organic liquid is applied. Moreover, the solubility to the adhesion induction liquid of the ingredient which forms a junction blocking layer must be smaller than the solubility to the adhesion induction liquid of the above-mentioned binder component at least.

[0010] Although a ceramic green sheet is generally manufactured using an oleophilic binder (organic binder), that to which an adhesion induction liquid makes a subject an organic solvent with the property to make that binder dissolve or swell is used in this case. And a junction blocking layer can be formed with the ingredient of a hydrophilic property. Moreover, the kneading object for manufacturing a ceramic green sheet can be made to contain either to ceramic powder even if there are few plasticizers besides the above-mentioned binder, deflocculants, and solvents as a shaping assistant.

[0011] In addition, as an ingredient of the above-mentioned hydrophilic property which constitutes a junction blocking layer, what makes a subject the alkali salt of a carboxymethyl cellulose, especially carboxymethylcellulose sodium can be used (for example, cello gene (trade name: Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)). Moreover, besides this, gum arabic, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, a dextrin, starch, etc. are meltable in water, and various organic substances with the property which is hard to dissolve in an organic solvent can be used. Moreover, if it does not dissolve in the organic solvent used as an adhesion induction liquid, the quality of the material which does not have especially a hydrophilic property can also be used.

[0012] If it forms with the ingredient which decomposes or evaporates in the burning temperature in a baking process, since the component of a junction blocking layer stops being able to remain easily on a final baking object, a junction blocking layer is convenient.

[0013] Next, a junction blocking layer can be formed by evaporating a solvent, after applying or printing the coating-like object which made the predetermined solvent dissolve thru/or suspend an insoluble or poorly soluble ingredient to an adhesion induction liquid on the front face of a substrate Plastic solid. Thereby, moreover, a junction blocking layer can be formed with high degree of accuracy very well. A junction blocking layer can form for example, the above-mentioned coating-like object by carrying out pattern printing by screen-stencil etc.

[0014] That in which the polymeric materials for film production were dissolved to the predetermined solvent can be used for a coating-like object. For example, when forming the junction blocking layer of a hydrophilic property, a solvent can use what makes water a subject and the polymeric materials for film production can use a water-soluble thing. Since the defect by air bubbles etc. is hard to be formed into the film with which what makes a subject the alkali salt of a carboxymethyl cellulose, especially carboxymethylcellulose sodium is formed of spreading as such polymeric materials for film production, it can be used suitable for this invention.

[0015] When it is going to apply the coating-like object of a hydrophilic property to the substrate Plastic solid using an oleophilic binder here, a coating-like object may be unable to perform formation of \*\*\*\*\* and a junction blocking layer with a sufficient precision on the front face of a substrate Plastic solid. In such a case, while consisting of insoluble or poorly soluble ingredients granular to the vehicle which consists of a solvent and polymeric materials for film production dissolved in this as a coating-like object, and a solvent and distributing in a vehicle It is effective if the thing containing the viscous adjustment granular object which adjusts the coefficient of viscosity of a coating-like object according to the frictional force between a vehicle and an own front face according to the rate of a compounding ratio to the inside of a vehicle is used. That is, it is going to collect round the coating-like object which made the solvent which makes water a subject dissolve thru/or distribute the polymeric materials for film production with the boundary tension between substrate Plastic solids, and \*\*\*\*\*-comes to be easy of an object on a front face. If the above-mentioned viscous adjustment granular object is blended by making this into a vehicle, when a granular object intervenes between vehicles, it will become the form where a flow of a vehicle is controlled, see and the upper coefficient of viscosity is raised. Thereby, the layer of the coating-like object applied thru/or printed can overcome the above-mentioned boundary tension, can maintain a film condition now, and can raise now the formation precision of a junction blocking layer.

[0016] In this case, if the ingredient which decomposes or evaporates in the burning temperature in a baking process constitutes, since the component of a junction blocking layer stops being able to remain easily on a final baking object, each of polymeric materials for film production and viscous adjustment granular objects is convenient.

[0017] It is good for a vehicle to specifically consist of a solvent which makes water a subject, and polymeric materials for film production which make alkali salt of a carboxymethyl cellulose a subject mainly as such a coating-like object. Moreover, compatibility with this vehicle has the good particle (carbon particle) which makes carbon a subject as a viscous adjustment granular object, and the coefficient-of-viscosity adjustment effectiveness is high, and since it is moreover burned down by baking, it is suitable. In addition, "carbon" shall mean a graphite, amorphous carbon, or those mixture. And when it constitutes a coating-like object from this combination, the 25-degree C coefficient of viscosity of this coating-like object is good to adjust in the range of 100 - 1200 dPa-s (DESHIPA scull second (= POWAZU)). When coefficient of viscosity becomes less than 100 dPa-s, there is a case where a coating-like object \*\*\*\*\*-comes to be easy on the front face of a substrate Plastic solid, and it becomes impossible to form a junction blocking layer with a sufficient precision. On the other hand, if coefficient of viscosity exceeds 1200 dPa-s, smooth spreading of a coating-like object becomes difficult, and the formation precision of a junction component layer may be spoiled on the contrary. In addition, the 25-degree C coefficient of viscosity of this coating-like object is good to adjust in the range of 200 - 800 dPa-s more desirably.

[0018] In addition, in order to adjust the coefficient of viscosity of a coating-like object in the above-mentioned range, it is good to adjust the rate WR of a compounding ratio of the polymeric materials for film production in 3 - 12.5% of the weight (desirably 6 - 9.5 % of the weight) of the range. Moreover, the rate WP of a compounding ratio of a viscous adjustment granular object of adjusting in 30 - 50% of the weight (desirably 35 - 45 % of the weight) of the range is good. Moreover, total quantity WR+WP of the polymeric materials for film production and a viscous adjustment granular object is good to adjust in 30 - 45% of the weight (desirably 35 - 40 % of the weight) of the range.

[0019] Moreover, it is good to adjust in the range whose mean particle diameter of a carbon particle is 4-25 micrometers. If this mean diameter is set to less than 4 micrometers, it becomes difficult to carry out

homogeneity distribution of the granular object into a vehicle, and the non-printed defect by the blinding of a screen mask will occur, or it will become easy to produce the defect of air bubbles etc. in the \*\*\*\* field of distribution of a granular object. On the other hand, since the contact surface area of a vehicle and a granular object decreases, the configuration maintenance force of the film by friction will become insufficient, and it will become easy to produce the defect of the crack of the poor pinhole appearance of a printing side, and a printing side, air bubbles, etc., if a mean diameter exceeds 30 micrometers similarly.

[0020] Furthermore, in the above-mentioned coating-like object, ratio WB/WP of AUW WB of the polymeric materials for film production to AUW WP of the viscous adjustment granular object in this coating-like object is good to adjust in 0.2-0.4. When WB/WP becomes less than 0.2, it becomes the sensibility which the viscous flow of a coating-like object was lost and got dry in the whole, and there is a case where smooth spreading thru/or smooth printing becomes impossible. Moreover, if WB/WP decreases further and becomes 0.1 or less, the effectiveness of junction inhibition will become inadequate. On the other hand, when WB/WP exceeds 0.4, the viscosity of a coating-like object becomes high too much, and there is a case where smooth spreading thru/or smooth printing becomes impossible similarly.

[0021] In the above-mentioned approach, a substrate Plastic solid can be used for example, as a ceramic green sheet, and can use a transconjugant as the ceramic granule-like object of a large number fixed to the predetermined field of the ceramic green sheet front face in the state of distribution. And when it is planned that a ceramic green sheet is cut in the thickness direction along with a predetermined cutting plane line, a junction blocking layer can be formed in the field of the predetermined width of face which includes the above-mentioned cutting plane line of the ceramic green sheet, and meets this. According to this, since a ceramic granule-like object is not fixed to the formation field of a junction blocking layer (junction), it is prevented effectively that the ceramic granule-like object on a cutting plane line is depressed by the cutting cutting edge, punching punch, etc., as a result it is hard coming to generate a blemish etc. in the cutting plane of a ceramic green sheet.

[0022] The above-mentioned approach is effective especially when manufacturing the ceramic structure which has the structure laid underground after the sensing element which consisted of oxide semiconductors on the surface of the ceramic substrate was unified by junction as the ceramic structure and the ceramic granule-like object of a large number over those both sides had distributed to the plane of composition of this ceramic substrate and a sensing element. In this case, although that ceramic substrate is formed by calcinating the substrate Plastic solid divided by cutting from the ceramic green sheet, it can be carried out as follows by application of this invention, for example.

[0023] That is, while carrying out the multi-statement of two or more sheet parts which should serve as a substrate Plastic solid respectively to the ceramic green sheet of one sheet so that the field (component junction field) where junction of a sensing element was planned may adjoin mutually, a junction blocking layer is formed along with each boundary part of the component junction field which they-adjoins. Next, while applying an adhesion induction liquid so that two or more component junction fields may be straddled, and forming an adhesive layer in these components junction field, a ceramic granule-like object is made to distribute and hold at the sheet surface of the particle maintenance sheet which has wrap magnitude in one and consisted of flexible ingredients in two or more adjoining component junction fields. Then, this ceramic granule-like object is fixed in the condition of having distributed through the adhesive layer, to each component junction field by imprinting the ceramic granule-like object held to the ceramic green sheet at superposition and this in this particle maintenance sheet to each component junction field so that the maintenance side side may counter with a component junction field. And the cutting plane line which passes along the formation section of a junction blocking layer cuts this ceramic green sheet, and this is divided into two or more substrate Plastic solids. thus, the blemish accompanying [ if it carries out ] migration of a ceramic granule-like object to the time of cutting of a green sheet -- being generated -- being hard -- as a result, the oxide-semiconductor powder paste heaped up on the ceramic substrate for sensing element formation [ \*\*\*\* / producing a crack in a ceramic substrate at the time of heater heating ] -- liquid -- the fault of waking up whom is cancelable. Moreover, the use life of a cutting cutting edge or blanking punch can be raised.

[0024] In addition, the above-mentioned junction blocking layer formed along the boundary of a component junction field needs to secure the width of face of extent which permits passage of a cutting cutting edge at least. Therefore, it can be said with the thickness of a cutting cutting edge that it is desirable to set up more greatly as one standard than the mean particle diameter of the above-mentioned ceramic granule-like object although the optimal width of face of a junction blocking layer will change. If the width of face of a junction blocking layer becomes smaller than this, a ceramic granule-like object will be depressed with a cutting

cutting edge at the time of cutting, and it will become easy to generate the above-mentioned blemish etc. [0025] In addition, the above-mentioned ceramic granule-like object used for manufacture of the ceramic structure can be used as the alumina baking object of the shape for example, of a ball.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains with reference to the example which shows the gestalt of operation of this invention to a drawing. Drawing 1 - drawing 9 are the process explanatory views showing one example of this invention. Joined the sensing element which consists of an oxide semiconductor to the ceramic substrate, for example, the ceramic structure which should be manufactured is the structure for heater built-in ceramic sensors for oxygen detection. The ceramic substrate is manufactured by carrying out the laminating of two or more ceramic green sheets (only henceforth a green sheet), and calcinating this, and this structure is called the laminating form ceramic structure. Drawing 1 shows an example of the green sheet used for the manufacture with the top view. This green sheet 1 is manufactured by kneading alumina powder and oleophilic binders, such as polyvinyl butyral resin, ethyl cellulose, and a polyethylene glycol, and fabricating in the shape of a rectangular sheet. Moreover, in order to manufacture much structures from the green sheet 1 of one sheet, being divided into the sheet part 3 of two or more oblong rectangles by the cutting plane line 2 is planned.

[0027] The penetration window part 4 for forming crevice 4' for maintenance ( drawing 3 etc.) of the oxide-semiconductor powder paste with which each sheet part 3 serves as a raw material of a sensing element so that it may mention later there by using the end side of the sheet surface as junction fields (henceforth a component junction field) ( drawing 3 etc.) 23 of a sensing element is formed. And on both sides of the center line O of the rectangle-like green sheet 1, on the both sides, it has arranged so that two or more above-mentioned sheet parts 3 may adjoin crosswise [ the ] mutually, respectively, and so that the formation side of the penetration window part 4 may turn into an outside about a center line O. Furthermore, the rectangular penetration window part 5 which meets the above-mentioned center line O is formed in the center of a green sheet 1.

[0028] As shown in drawing 2 , the junction blocking layer 6 is formed in one sheet surface of a green sheet 1 by screen-stenciling the coating-like object of the below-mentioned hydrophilic property. This junction blocking layer 6 is formed so that it may become the predetermined width of face (for example, bigger width of face than the average diameter value of the alumina corpuscle as a transconjugant mentioned later) which meets the cutting plane line 2 in every direction in the formation side edge section of the penetration window part 4 of each sheet part 3, and the thickness is set up in 3 micrometers or more.

[0029] Moreover, the green sheets 7 and 10 which have the almost same magnitude and configuration as this are produced independently [ the above-mentioned green sheet 1 ], and the metal paste patterned layer 11 which becomes the latter with a built-in heater and its lead section about the metal paste patterned layer 8 used as the lead section of a sensing element is formed in the former by screen-stencil etc., respectively. And the terminal areas 9 and 12 for energization are arranged, respectively in the location corresponding to the edge of each metal paste patterned layers 8 and 11, and the laminating of the above-mentioned green sheets 1, 7, and 10 is carried out in this sequence from the bottom. At this time, an inferior-surface-of-tongue side is closed by the green sheet 7, and the penetration window part 4 of a green sheet 1 forms crevice 4' ( drawing 3 etc.). Moreover, as for the metal paste patterned layer 8 of a green sheet 7, the terminal area 9 and edge of the opposite side shall be located in above-mentioned crevice 4'. Furthermore, it is formed in the location where the window parts 13 and 14 of the almost same magnitude and configuration as the window part 5 of a green sheet 1 correspond to green sheets 7 and 10, respectively. And in the above-mentioned laminating condition, terminal areas 9 and 12 project in the direction of a plate surface of a sheet in these window parts 5 and 13 and 14.

[0030] In addition, in case the laminating of the green sheets 1, 7, and 10 is carried out, in advance of this, organic solvents (adhesion induction liquid), such as phthalic-acid n butyl, castor oil, and n butyl alcohol, are applied to the inferior surface of tongue of a sheet 1, the top face of a sheet 7, and the top face of a sheet 10. As shown in drawing 2 (c), of spreading of this organic solvent, the binder in a green sheet dissolves and becomes soft, and adhesive layers 15 and 16 are formed, respectively. The green sheets 1, 7, and 10 of each other will be joined by these adhesive layers 15 and 16.

[0031] Moreover, an organic solvent is applied also all over the top face of a green sheet 1, and an adhesive layer 17 is formed. Here, in the part in which the junction blocking layer 6 of a hydrophilic property was formed, the dissolution of a binder to the above-mentioned organic solvent is prevented, and an adhesive layer 17 is not formed. In addition, that in which the polymeric materials for film production were dissolved to the solvent which makes water a subject can be used for the coating-like object for forming this junction

blocking layer. The polymeric materials for film production can use a water-soluble thing, for example, the thing which makes a subject alkali salt (especially carboxymethylcellulose sodium) of a carboxymethyl cellulose, or gum arabic.

[0032] The green sheet 1 is formed using the above-mentioned passage oleophilic binder. And if it is going to apply the coating-like object 100 which made the solvent which makes water a subject dissolve thru/or distribute the polymeric materials for film production as shown in drawing 11 (a) for example, it is going to collect round with the boundary tension between green sheets 1, and will \*\*\*\*\*-come to be easy on a front face. So, in this example, as shown in this drawing (b), the polymeric materials for film production which make carboxymethylcellulose sodium a subject are dissolved in the above-mentioned solvent, a vehicle 111 is made, and the coating-like object 110 which blends the carbon particle 112 as a viscous adjustment granular object with this, and is obtained is used. If it carries out like this, to be shown in this drawing (c), a flow of a vehicle 111 is controlled by friction between a vehicle 111 and the carbon particle 112, and apparent boundary tension can be controlled. Thereby, the layer of the coating-like object 110 applied thru/or printed can overcome the above-mentioned boundary tension, can maintain a film condition now, and can raise now the formation precision of a junction blocking layer.

[0033] In addition, the coating-like object 110 is prepared so that the coefficient of viscosity in 25 degrees C may serve as the range of 100 - 1200 dPa-s (DESHIPPA scull second (= POWAZU)). The rate WR of a compounding ratio of the polymeric materials for film production is adjusted in 3 - 12.5% of the weight (desirably 6 - 9.5 % of the weight) of the range, and, specifically, the rate WP of a compounding ratio of a viscous adjustment granular object is adjusted in 30 - 50% of the weight (desirably 35 - 45 % of the weight) of the range. Total quantity WR+WP of the polymeric materials for film production and a viscous adjustment granular object is adjusted in 30 - 45% of the weight (desirably 35 - 40 % of the weight) of the range. The mean particle diameter of the carbon particle 112 is adjusted in 4-25 micrometers. Furthermore, ratio WB/WP of AUW WB of the polymeric materials for film production to AUW WP of the carbon particle in the coating-like object 110 is adjusted in 0.2-0.4.

[0034] The laminating of another green sheet 18 with which window parts 19 and 18a were formed in a center section and the both ends corresponding to crevice 4', respectively is carried out to drawing 3 on the top face of the green sheet 1 of return and said condition. In this condition, the layered product 22 which carried out the laminating of the green sheets 1, 7, and 10 is pressurized and unified in that direction of a laminating by for example, the heating type press machine etc. with the temperature of 40 degrees C - 60 degrees C. As shown in drawing 4 (it corresponds to the A-A cross section of drawing 3 ) after that, the crevice 23, i.e., the component junction field, formed of window part 18a After an organic solvent is applied again and an adhesive layer is formed, the silicon rubber sheet 20 which made the alumina corpuscle (for example, thing with a mean particle diameter of 140-180 micrometers) 21 hold all over one sheet surface after sticking by pressure etc. has distributed It piles up pressurizing so that the maintenance side side may counter with the top face of a green sheet 1.

[0035] At this time, as shown in drawing 4 , since the silicon rubber sheet 20 is flexible, it follows and deforms that sheet surface into the field configuration of the component junction field 23 (green sheet 1) including crevice 4' by pressurizing from the upper part. And the alumina corpuscle 21 held at this is forced all over the component junction field 23 (the base of crevice 4' formed with a green sheet 7 is included). Here, the above-mentioned adhesive layer is formed in the part in which the junction blocking layer 6 is not formed among the component junction fields 23. The alumina corpuscle 21 is imprinted by the component junction field 23 from the silicon rubber sheet 20 side, and is joined to the front face of green sheets 1 and 7 by this adhesive layer 17. On the other hand, since the adhesive layer 17 is not formed in the formation section of the junction blocking layer 6 as shown in drawing 5 , the alumina corpuscle 21 is not imprinted.

[0036] Next, layered product 22' shown in drawing 6 (a) is obtained by removing the silicon rubber sheet 20 from the above-mentioned layered product 22. That is, corresponding to one to one, as shown in this drawing (b), where the imprint field 25 of the alumina corpuscle 21 is separated by the junction blocking layer 6, it is formed in each sheet part 3 at each crevice 4' of green sheets 1 and 7, and its periphery. And by [ which do not illustrate imprint field 25 comrades which adjoin the layered product 22' in the junction blocking layer 6 separated mutually ] piercing so that it may pierce and the slot-like through tube 30 may be formed by punch, and subsequently cutting along with a cutting plane line 2, as shown in drawing 6 (c), it separates into substrate Plastic solid 31 which should turn into the structure, respectively. Since it sets in the junction blocking layer 6 which the alumina corpuscle 21 has not fixed and is cut and separated by blanking, a blemish etc. stops almost producing imprint field 25 comrades which adjoin at this time into the side-face part corresponding to the imprint field 25 of the alumina corpuscle 21 of substrate Plastic solid 31 which the



alumina corpuscle 21 piercing and being depressed by punch is avoided, as a result is acquired.

[0037] It becomes the baking object 35 which shows above substrate Plastic solids 31 to drawing 7 by calcinating at the temperature of 1500-1600 degrees C after debinder processing with predetermined temperature. Here, it unifies, the part which consisted of green sheets 1, 7, 10, and 18 serves as the ceramic substrate 36 in which the crevice 34 based on above-mentioned crevice 4' was formed, and the alumina corpuscle 21 of the imprint field 25 is unified in the condition of having made the bottom section eating into the top-face side of a ceramic substrate 36 as shown in drawing 9. Moreover, since the junction blocking layer 6 is constituted by the subject in carboxymethylcellulose sodium and carbon, it decomposes and evaporates nearly completely by baking. On the other hand, the above-mentioned metal paste patterned layers 8 and 11 are sintered, respectively, and serve as the lead section 37, a built-in heater, and its lead sections 38 and 39.

[0038] And as shown in drawing 8, to this baking object 35, the paste which kneaded oxide semiconductor powder, for example, titania powder, with the solvent and the binder into the part corresponding to the imprint field 25 including a crevice 34 is piled, and the paste layer 40 is formed so that it may enter in this crevice 34. In the condition, by calcinating this secondarily at the temperature of 1050-1200 degrees C, as shown in drawing 9, the titania powder of the paste layer 40 is sintered, it becomes a sensing element 41, and the structure 50 for heater built-in ceramic sensors by which this sensing element 41 was united with the ceramic substrate 36 is obtained. Here, the alumina corpuscle 21 will be in the condition that the top section ate into the sensing element 41 side while the bottom section ate into the ceramic substrate 36, and the junction force between a sensing element 41 and a ceramic substrate 36 is heightened by the anchor effect. Here, the alumina corpuscle 21 has the desirable condition of eating away in a depth of 10-80 micrometers to a ceramic substrate.

[0039] In addition, in the above-mentioned example, although explained taking the case of the case where an alumina corpuscle is joined as a transconjugant to a substrate Plastic solid, the technique of this invention can be applied, also when forming dead air space between the layers of two or more ceramic green sheets by which a laminating is carried out, for example or forming a part for a non-connecting part between laminating sides. In this case, what is necessary is just to form the above-mentioned junction blocking layer corresponding to a part for that dead air space or a non-connecting part. Here, as the formation approach of a junction blocking layer, the following approaches besides the mode formed in the shape of a thin film by printing are also possible. For example, if this notch 60a is filled up with the mucus containing the formation ingredient of a junction blocking layer and this mucus is dried after that when forming notch (or through tube) 60a in the middle green sheet 60 and making dead air space, as shown in drawing 10, the junction blocking layer 63 of the configuration corresponding to the notch 60a concerned can be formed. In this case, in the condition that the above-mentioned notch 60a is filled up with nothing, the green sheets 61 and 62 of two sheets, with which the laminating of the middle green sheet 60 was carried out up and down have a possibility that the notch 60a concerned may be crushed and it may be joined mutually, for example, when the thickness of the middle sheet 60 is thin. However, if the junction blocking layer 63 is filled up with notch 60a, a fear of such junction arising will disappear.

[0040] moreover, it say that it be hard that it come to also generate the fault which the binder in a green sheet 60 swell with the solvent in a mucus, and be transform or by which the printing pattern of the metal paste for form the lead section etc. be melt by use what be dissolved or distributed as a mucus for form the junction blocking layer 63 for the solvent which make water a subject for the ingredient of a hydrophilic property, when the binder of a green sheet 60 be an oleophilic thing.

[0041] In addition, the approach of this invention is applicable not only to the sensor for oxygen detection but manufacture of other ceramic gas sensors. Moreover, it is also possible to apply to manufacture of the ceramic structures other than a ceramic sensor.

[0042]

[Example] Hereafter, the example of an experiment explains the example of this invention in more detail. That is, the following experiments investigated the relation between the combination presentation of the coating-like object for junction blocking layer formation, and the spreading property over a ceramic green sheet. First, combination kneading of the oleophilic binder which makes polyvinyl BICHIRARU resin a subject to alumina powder (0.7-1.1 micrometers of mean diameters) as a ceramic green sheet was carried out 40% of the weight, and this was fabricated in tabular [ of 60x90x0.3mm (0. there is also a sheet with a thickness of 4 or 0.8mm) ]. the water soluble polymer ingredient (cello gene 7A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make) --) which, on the other hand, makes a subject the carboxymethylcellulose sodium as distilled water and polymeric materials for film production as a coating-like object And carbon powder as a



viscous tonality granular object (while blending and preparing by the various ratios which show 1-50 micrometer [ of mean diameters ]: (product name AT series No.15, No.40 (product made from Carbon Oriental Industry)) in Table 1) The coefficient of viscosity in the 25 degrees C was measured using the Brookfield viscometer.

[0043] And the pattern of the shape of a 44x9.5mm rectangle was printed on the above-mentioned green sheet by screen-stencil using the these coatings-like object, and the junction blocking layer was formed by drying this. In this way, visual observation of the obtained junction blocking layer was carried out with the stereoscopic microscope (one 10 times the scale factor of this), respectively, and the following criteria estimated the formation condition.

O : there is almost no defect of air bubbles etc. and the homogeneous and good junction blocking layer was obtained.

O : although few air bubbles were seen, osmosis of an organic solvent was considered to be extent which is not permitted.

x: What was considered that many air bubbles are formed and osmosis of an organic solvent becomes a problem.

The above result is shown in Table 1.

[0044]

[Table 1]

N o	蒸 留 水 (wt%)	セロゲン 7 A (WR:wt%)	カーボン粒子 (WP:wt%)	カーボン粒子平均 粒径 (μm)	WR / WP	粘性率 (dpa・s)	判 定
1	58. 2	5. 4	36. 4	12	0. 15	540	×
2	58. 6	6. 9	34. 5	12	0. 20	530	○
3	59. 3	6. 8	33. 9	12	0. 22	550	◎
4	59. 6	7. 3	33. 1	12	0. 25	560	◎
5	59. 1	8. 2	32. 8	12	0. 28	550	◎
6	60. 6	9. 1	30. 3	12	0. 30	560	◎
7	63. 0	9. 6	27. 4	12	0. 35	550	○
8	63. 2	10. 5	26. 3	12	0. 40	700	×
9	63. 9	8. 3	27. 8	1	0. 30	620	×
10	62. 9	8. 6	28. 6	4	0. 30	600	◎
11	61. 2	8. 9	29. 8	10	0. 30	590	◎
12	56. 7	10. 0	33. 3	20	0. 30	560	○
13	53. 6	10. 7	35. 7	30	0. 30	550	×
14	48. 0	12. 0	40. 0	40	0. 30	540	×

[0045] It turns out that the good junction blocking layer is formed when becoming the range whose ratio WB/WP of AUW WB of a water soluble polymer ingredient to AUW WP of the carbon particle in a coating-like object is 0.2-0.4 micrometers according to this result. Moreover, that it is also good turns out that formation of few junction blocking layers of a defect adjusts the mean particle diameter of a carbon particle in 4-40 micrometers.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

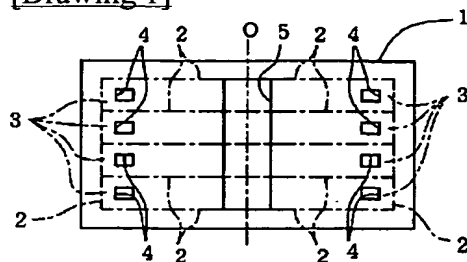
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

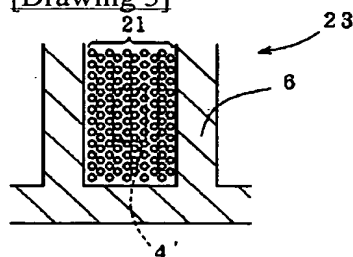
DRAWINGS

---

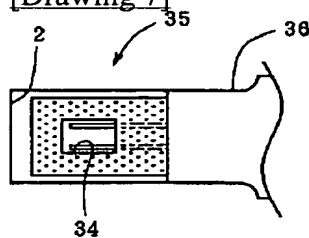
[Drawing 1]



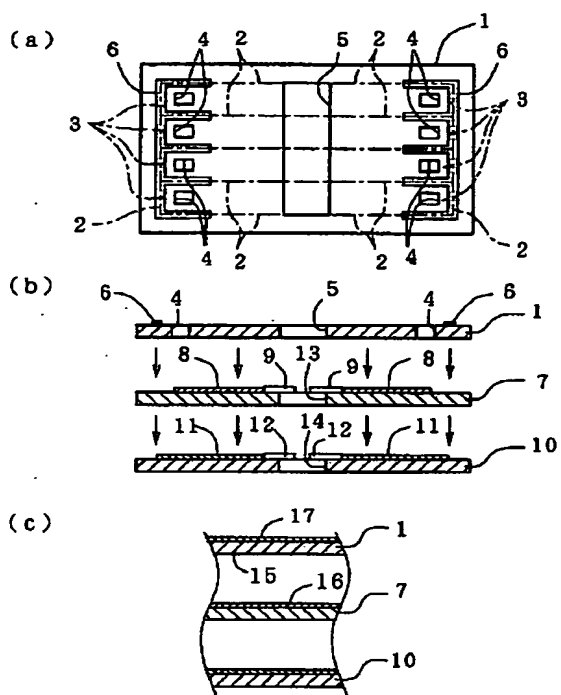
[Drawing 5]



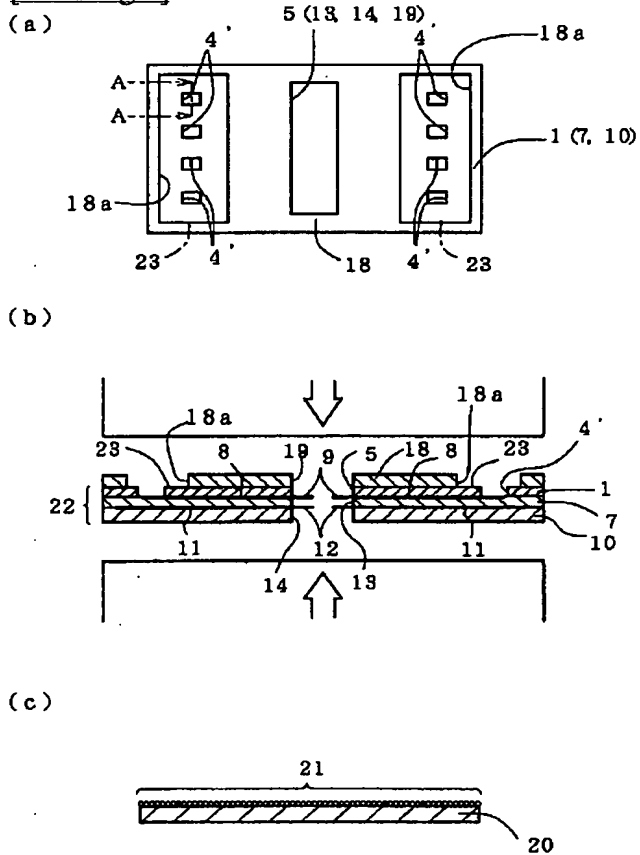
[Drawing 7]



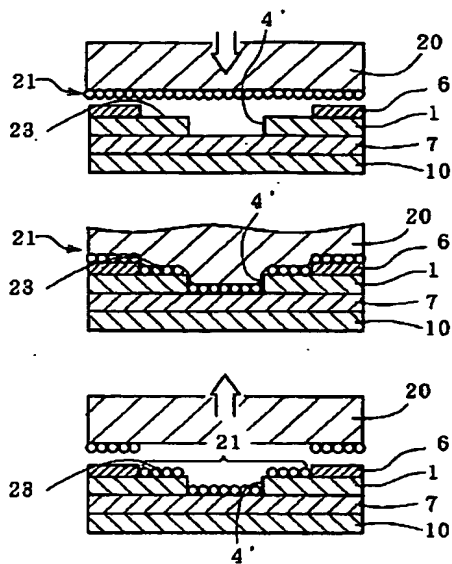
[Drawing 2]



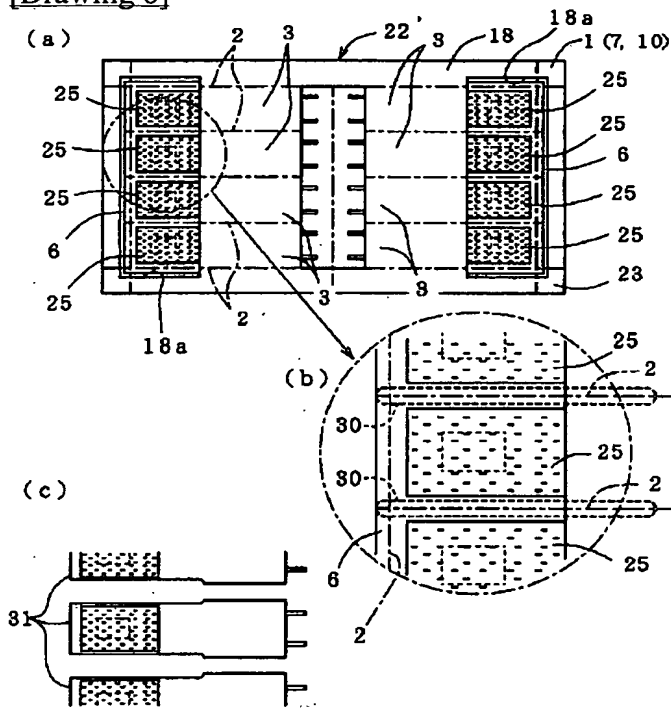
[Drawing 3]



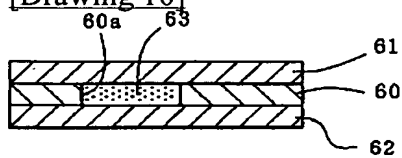
[Drawing 4]



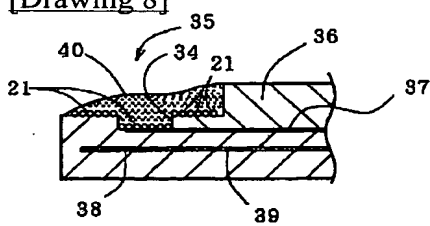
[Drawing 6]



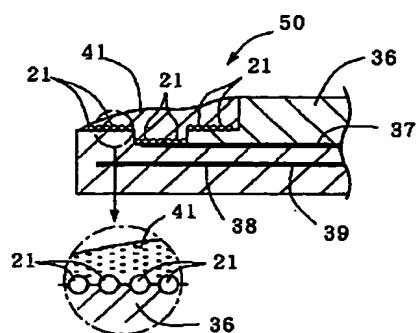
[Drawing 10]



[Drawing 8]

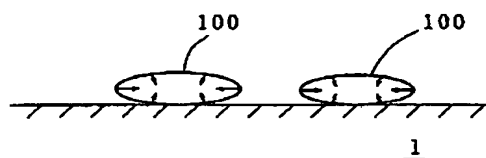


[Drawing 9]

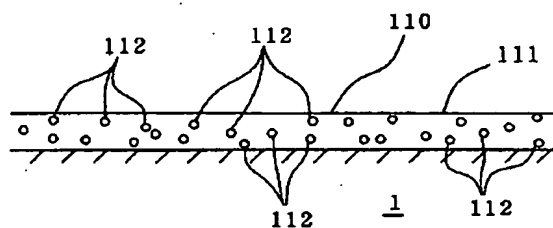


[Drawing 11]

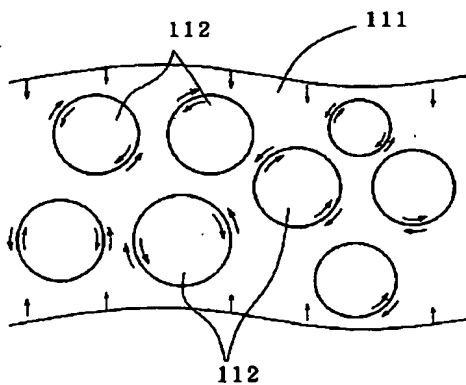
(a)



(b)

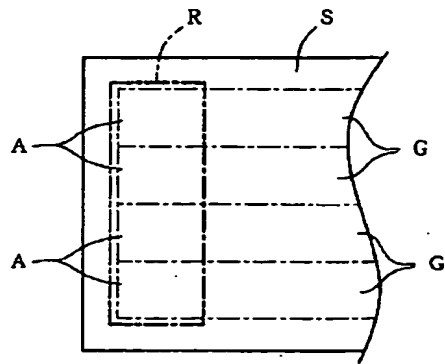


(c)

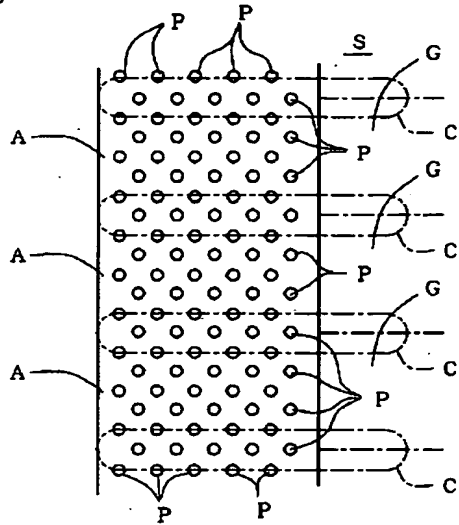


[Drawing 12]

(a)

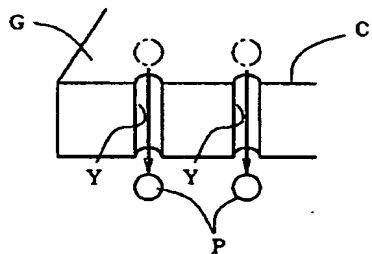


(b)

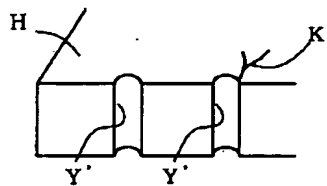


[Drawing 13]

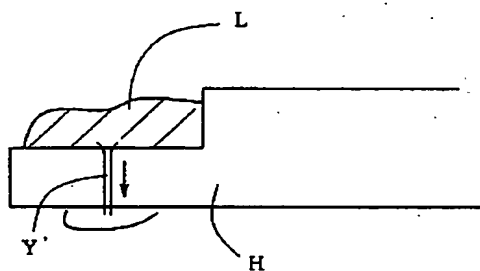
(a)



(b)



(c)



---

[Translation done.]

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**